

1985

PCT/EP 00/07260
10/049403

#2

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 21 SEP 2000	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

EP 00/07260

4

Aktenzeichen: 199 37 770.7

Anmeldetag: 10. August 1999

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Verfahren zum Herstellen von dreidimen-
sionalen oder flächenartigen Gebilden.

IPC: B 29 C 67/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 02. Juni 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

Verfahren zum Herstellen von dreidimensionalen oder flächenartigen Gebilden

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von dreidimensionalen oder flächenartigen Gebilden mittels Komponenten-Strahles.

10 Aus der Zeitschrift „Der Spiegel“ 37 / 1998, Seiten 259 bis 263, ist unter dem Titel „Buddha aus dem Fax“ bekannt, aus flüssigem Kunstharz mittels eines programmgesteuerten Laserstrahls körperliche Strukturen auszuhärten. Dieses Verfahren wird insbesondere zum Herstellen von Modellen angewendet. Gemäß einer Weiterentwicklung (Seite 263) wird mittels eines Laserscanners eine Urform erfaßt. Daraus errechnet ein Computer ein dreidimensionales Modell und schickt die Daten über das Telefonleitungssystem oder das Internet zu einen an einem anderen Ort befindlichen 3-D-Drucker, welcher ein Modell aus Kunstharz aufbaut. Hierzu bedient man sich
15 eines 3-D-Druckers (Seite 263), welcher einem Tintenstrahldrucker ähnelt, aber stattdessen ein flüssiges Bindemittel auf Pulver aus Keramik, Stahl oder Stärke versprüht, welches an den besprühten Stellen das Pulver bindet und härtet.

20 Mit Mikropumpen, welche z.B. piezoelektrisch mit Membranen arbeiten (LaborPraxis November 1997, Seite 68 bis 76), fördert und dosiert man dabei geringste Mengen des benötigten Bindemittels.

25 Bei den vorgenannten Techniken ist entweder ein Laserstrahl notwendig, welcher aus einer flüssigen Masse Kunststoff aushärtet, oder ein Strahl aus flüssigem Bindemittel, welcher eine lose Pulvermischung bindet und härtet. In beiden Fällen ist eine flüssige bzw. eine pulverförmige Substanz erforderlich, aus welcher durch Einwirkung des Laserstrahles bzw. des Bindemittels eine körperliche Struktur aufgebaut wird.

30 Der Nachteil der oben genannten Verfahren besteht darin, daß der zu erstellende Körper immer aus einer vorhandenen flüssigen oder pulverförmigen Masse durch Be-

aufschlagung mittels eines energiereichen Strahls oder eines Bindemittelstrahles herausgearbeitet werden muß. Der bereits erstellte Teil des Körpers muß dabei ständig vom nicht gehärteten Ausgangsmaterial überflutet gehalten werden. Der entstehende Körper ist also nicht sichtbar. Ist der Körper fertiggestellt, muß die überschüssige Masse abgeführt werden. Auch bei Wiederverwertbarkeit ist damit erheblicher Aufwand verbunden.

Es besteht die Aufgabe, dreidimensionale oder flächenartige Gebilde mit Hilfe von Komponenten-Strahlen herzustellen, wobei dieses Gebilde während der Herstellung stets frei von überschüssigem Material bleibt und im Prinzip sichtbar aufgebaut wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß mindestens zwei Komponenten-Strahlen in Form von kleinen Tröpfchen mit einem mittleren Durchmesser $< 1.000 \mu\text{m}$, bestehend aus a) mindestens einer Polyisocyanat-Komponente und b) mindestens einer durch Reaktion mit dieser Polyisocyanat-Komponente zur Bildung von Polymeren befähigten Komponente, durch Vereinigung zur Reaktion gebracht werden.

Dadurch wird erreicht, daß bei der Herstellung von dreidimensionalen oder flächenartigen Gebilden, wie Körpern, Folien oder Schichten, das gesamte erforderliche Material erst durch die beiden Komponenten-Strahlen auf eine Trägerunterlage aufgebracht und gegebenenfalls darauf weiterhin mittels des vorzugsweise automatisch gesteuerten Komponenten-Strahlpaares aufgebaut wird. Während der Herstellung bleiben der Träger und das sich darauf aufbauende Gebilde im Prinzip stets sichtbar. Überschüssiges Material ist während und nach der Herstellung nicht vorhanden. Somit braucht solches nicht entfernt und auch nicht gegebenenfalls zur Wiederverwertung aufbereitet werden.

Das neue Verfahren eignet sich für vielseitige Anwendungen, u.a. insbesondere zum Herstellen von Strukturkörpern oder zum festen Aufbringen von Strukturgebilden auf eine Unterlage. Beispielsweise lassen sich auf diese Weise Gehäuseteile, Zahnräder,

insbesondere Modelle, dreidimensionale Faxen, Folien oder Schichten herstellen. Insbesondere lassen sich auf Unterlagen oder sonstigen Körpern Strukturen in sehr feinen Abmessungen, d.h. im Mikrobereich, aufbringen, wie beispielsweise auf Druckfolien; insbesondere lassen sich Druckerzeugnisse in Blindenschrift herstellen.

5

Es versteht sich, daß für jeden Komponenten-Strahl eine gesteuerte Mikropumpe zur Erzeugung der Tröpfchen und des Komponenten-Strahles vorhanden sein muß. Die Geräte für die Komponenten-Strahlen müssen zueinander einstellbar und fixierbar sein. Dies betrifft insbesondere den Winkel, unter welchem sich die Komponenten-Strahlen vereinigen und erfolgt in der Regel aufgrund von Erfahrungswerten, und zwar insbesondere unter Berücksichtigung der Viskosität der Komponenten. Meist beträgt der von den Komponenten-Strahlen eingeschlossene Winkel zwischen 15° und 75° , kann aber auch darüber oder darunter liegen. Wohnt den beiden Komponenten-Strahlen unterschiedliche Energie inne, so stellt man diese Komponenten-Strahlen so zueinander ein, daß beim Zusammentreffen beider Komponenten-Strahlen ihre Ablenkungen gleich groß sind. Auf diese Weise sind dann ihre Winkelanteile am Gesamtwinkel unterschiedlich groß. Zum dreidimensionalen Aufbau eines Strukturkörpers müssen die Komponenten-Strahlen bezüglich der jeweiligen Lage ihres aktiven Reaktionspunktes entsprechend gesteuert, vorzugsweise programmgesteuert, sein.

15

20

Von besonderem Vorteil ist, wenn sich die Komponenten-Strahlen tröpfchenweise zur Reaktion vereinigen.

25

An sich ergibt sich durch die Vereinigung der Komponenten-Strahlen bereits ein guter Reaktionsablauf. Doch je exakter erreicht wird, daß sich die Komponenten genau Tropfen für Tropfen vereinigen, desto besser ist das Reaktionsprodukt. Dies gelingt durch Abstimmung der Frequenzen der Komponenten-Strahlen aufeinander, und zwar im wesentlichen unter Berücksichtigung der Viskositäten der Komponenten, der Tröpfchengröße und der Wege von den Düsenauslässen bis zum Vereinigungspunkt, so daß an dem gewünschten Treffpunkt der Komponenten-Strahlen sich

30

jeweils zwei Tröpfchen einander zugeordneten Volumens zur Reaktion vereinigen. Treffen die Tröpfchen nicht exakt aufeinander, erfolgt die Vermischung zur Reaktion erst durch Verwirbelung bzw. im weiteren Gesamtstrahl, wobei mehr oder weniger große Abweichungen vom optimalen Reaktionsprodukt entstehen können.

5

Zur Erzeugung der Komponentenstrahlen sind beispielsweise Dosierköpfe bzw. Mikropumpen und Steuergeräte der Firma microdrop, Gesellschaft für Mikrodosiersysteme mbH, Mühlenweg 21, D-22844 Norderstedt, geeignet, wie in deren Firmenschriften „MicroDrop-Mikrodosiersysteme“, Druckvermerk 02-3/98-d, und „Autodrop-Ansteuerungselektronik“, Druckvermerk 05-3-/98-d, dargestellt.

10

Derartige Geräte nutzen die Technik des Tintenstrahldruckverfahrens durch Abwandlung mit einer von einem Piezo-Aktor umgebenen Glaskapillare mit Auslaßdüse. Durch periodisches Anlegen von Spannung an den Piezo-Aktor werden Druckwellen erzeugt, durch welche aus der Auslaßdüse Tröpfchen mit hoher

15

Geschwindigkeit abgeschossen werden, und zwar werden solche mit einem Volumen zwischen 30 und 500 Pikoliter bei einer Streuung von <1 % dosiert. Dabei werden bis zu 2.000 Tröpfchen pro Sekunde abgeschossen. Für größere Durchsatzleistungen geeignet sind Geräte, bei welchen ein mittels Druck erzeugter Flüssigkeitsstrahl mit Hilfe des Piezo-Aktors moduliert wird, wodurch er synchron zur Modulation in

20

kleine Tröpfchen zerfällt. Dabei beträgt das Tröpfchenvolumen etwa 100 Pikoliter bis 100 Nanoliter bei einem Tropfendurchmesser von 60 bis 600 µm und einer Tropfenfrequenz von 1.000 bis 100.000 pro Sekunde. Der Einsatz erfolgt herkömmlicherweise bei der Mikroverkapselung, Sprühtrocknung, Pulverherstellung oder Mikrokugelproduktion, zum Zuführen von Kühl- bzw. Schmiermittel an Bohrerspitzen, Auftragen biochemischer Substanzen, Schmieren von Uhrwerkslagern, Dosieren von Flußmittel für Präzisionslötverbindungen in der Elektronik.

25

Es versteht sich, daß derartige für die Erzeugung von Einzelstrahlen konzipierten Vorrichtungen zur Erzeugung von zwei sich treffenden Komponenten-Strahlen,

30

welche sich vorzugsweise tröpfchenweise vereinigen sollen und dabei reagieren, abgewandelt werden müssen.

5 Je nach Erfordernis des herzustellenden Strukturkörpers wird vorzugsweise mindestens ein Additiv in Form eines weiteren Strahls zugesetzt.

Alternativ wird mindestens ein Additiv mindestens einer der Komponenten der Komponenten-Strahlen a) und/oder b) zugesetzt.

10 Beispielsweise besteht ein solches Additiv aus Farbstoff, Füllstoff, Flammschutzmittel oder einem Schaumstabilisator, wie später noch erläutert wird.

Vorzugsweise wird ein Strukturkörper auf einem Trägerelement aufgebaut.

15 Diese Verfahrensweise ist insbesondere zur Herstellung von Modellen vorteilhaft.

Gemäß einer Variante werden die Komponenten-Strahlen oberhalb des Trägerelements vereinigt.

20 Alternativ erfolgt die Vereinigung auf dem Trägerelement.

Welche Verfahrensvariante gewählt wird, hängt im wesentlichen von der Art des zu fertigenden Endproduktes ab.

25 Zum Erzeugen eines Strukturkörpers scheint die erste Variante besser geeignet, zum Anbringen von Strukturen auf einem Trägerelement irgendwelcher Art wird man eventuell die zweite Variante bevorzugen.

30 Nachdem die erste Schicht unmittelbar auf dem Trägerelement hergestellt worden ist, wird ein aufzubauender Strukturkörper durch Vereinigen der Komponenten der

Komponenten-Strahlen auf ihm selbst bzw. kurz über ihm entsprechend der programmierten Bewegung der Komponenten-Strahlen durch Reaktion erzeugt.

5 Folgende Ausgangskomponenten werden bei dem erfindungsgmäßen Verfahren eingesetzt:

10 Als Polyisocyanat-Komponenten verwendet man die bekannten Polyisocyanate, wie sie beispielsweise von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden. Die erfindungsgmäß eingesetzten Polyisocyanate besitzen mindestens zwei Isocyanatgruppen, bevorzugt zwei bis vier Isocyanatgruppen pro Molekül. Bevorzugt werden dabei die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), sowie beliebige Gemische dieser Isomeren eingesetzt. Außerdem kommen in Frage Polyphenylpolymethylen-Polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und
15 anschließende Phosgenierung hergestellt werden (MDI). Beispielsweise seien erwähnt 4,4'- oder 2,4'-Diphenylmethan-Diisocyanat, deren Mischungen oder Homologen. Die erfindungsgmäß einzusetzenden Polyisocyanate können durch Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen modifiziert sein (modifizierte Polyisocyanate).

20 Sollen lichtechte Produkte hergestellt werden, so werden bevorzugt Polyisocyanate mit an aliphatische Kohlenwasserstoffreste gebundenen Isocyanatgruppen eingesetzt, wie z.B. 1,6-Diisocyanatohexan, Isophorondiisocyanat oder 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat.

25 Besonders bevorzugt werden bei Raumtemperatur flüssige, niederviskose Polyisocyanate eingesetzt, wie z.B. 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol oder deren Gemische oder Gemische aus 2,4'- und 2,6- Diisocyanatodiphenylmethan.

30 Als gegenüber Polyisocyanaten reaktionsfähige Verbindungen werden Verbindungen mit Hydroxylgruppen, Amingruppen, Carboxylgruppen und/oder Thiolgruppen ein-

gesetzt. Bevorzugt werden Verbindungen mit Amingruppen und gegebenenfalls Hydroxylgruppen, gegebenenfalls auch Verbindungen nur mit Hydrolygruppen eingesetzt. Durch Einsatz von höhermolekularen in Kombination mit niedermolekularen Verbindungen und durch Wahl der Funktionalität können Produkte mit
5 geeignetem Reaktions- und Eigenschaftsprofil gezielt hergestellt werden.

Als höhermolekulare organische Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül und mit einer Molmasse von 400 bis 12.000, bevorzugt 600 bis 10.000, besonders bevorzugt von 1.000 bis 6.000, kommen in Frage Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polycarbonate, Polylactone, Polyesteramide, Polyether und Polythioether, wie sie für die Herstellung von Polyurethan-Elastomeren bekannt sind. Bevorzugt weisen die höhermolekularen organischen Verbindungen zwei bis drei, insbesondere zwei Hydroxylgruppen pro Molekül auf. Die in Frage
10 kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind beispielsweise Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Alkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren. Anstelle der freien Carbonsäure können auch die entsprechenden Carbonsäureanhydride oder die entsprechenden Carbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemischen eingesetzt werden. Die Carbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein. Sie können substi
15 tuiert sein, z.B. durch Halogenatome, gegebenenfalls können sie auch ungesättigter Natur sein.

Als Beispiele für solche Polycarbonsäuren und deren Derivate seien genannt: Adipinsäure, Sebacinsäure, Phtalsäure, Phtalsäureanhydrid, Tetrahydro- oder Hexahydro-
25 phtaläureanhydrid, Isophtalsäure, Trimellitsäure, Maleinsäureanhydrid, di- und trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, Terephtalsäuredimethylester und Terephtalsäurebis-glykolester. Bevorzugt sind die Polyester auf Adipinsäurebasis. Als mehrwertige Alkohole, welche mit den Carbonsäuren zu den höhermolekularen Hydroxylgruppen aufweisenden organischen Verbindungen umgesetzt werden können, kommen z.B. in
30 Frage: Ethylenglykol, Propandiol-1,2 oder -1,3, Butandiol-1,4 oder -2,3 oder -1,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxy-methylcyclo-

hexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Hydrochinon-bis-(2-hydroxyethyl)-ether, Resorcin-bis-(2-hydroxyethyl)-ether, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Formit, Methylglykosid, ferner Di-, Tri-, Tetra- und höhere Polyethylen-, Polypropylen- sowie Polybutylen-Glykole.

5

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polyether kommen alle bekannten Polyether in Betracht, z.B. solche, welche durch Polymerisation von Tetrahydrofuran und/oder von Epoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, oder Epichlorhydrin, mit sich selbst oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von Ethylenoxid und Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dimethylolpropan, Glycerin, Sorbit, Succrose, Formit oder Formose sowie 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ethylendiamin oder Ethanolamin, erhalten werden.

15

Erfindungsgemäß können gegebenenfalls auch solche Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden, in denen hochmolekulare Polyaddukte oder Polykondensate oder Polymerisate in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind. Derartige Polyhydroxylverbindungen werden beispielsweise dadurch erhalten, daß man Polyadditionsreaktionen (z.B. Umsetzungen von Polyisocyanaten mit aminofunktionellen Verbindungen, wie Hydrazin oder Diamin, oder Polykondensationsreaktionen, beispielsweise zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) in situ in den genannten Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen läßt.

20

Auch die durch Vinylpolymerisate modifizierten Polyhydroxylverbindungen, welche durch Polymerisation von Styrol und/oder Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern oder Polycarbonatpolyolen erhalten werden, sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Vertreter der genannten zu verwendenden höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, „Polyurethanes, Chemistry and Technology“, verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32 bis 42 und Seiten 44 bis 54 und Band

30

II, 1964, Seiten 5 bis 6 und 198 bis 199, ferner im Kunststoff-Handbuch Band VII, 1964, Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 45 bis 71, sowie besonders in der DE-OS 2 920 501, Seiten 17 bis 24, aufgeführt. Selbstverständlich können auch Mischungen, z.B. von Polyethern und Polyestern, eingesetzt werden.

Als niedermolekulare organische Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül und mit einer Molmasse von 62 bis 399 (Komponente c) kommen beispielsweise folgende Verbindungen in Betracht: Diole, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und/oder -1,3, Butandiol-1,4 und -2,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Dibrombutandiol, Di-, Tri-, Tetra- und höhere Polyethylenglykole mit einer Molmasse bis 399, Di-, Tri-, Tetra- und höhere Polypropylenglykole mit einer Molmasse bis 399, Di-, Tri-, Tetra- und höhere Polybutylenglykole mit einer Molmasse bis 399, 4,4'-Dihydroxy-dicyclohexylpropan, Di-Hydroxyethyl-hydrochinon, N-Methyl-diethanolamin. Triole und Polyole, wie Glycerin, Trimethylpropan, Trimethylolethan, Butantriol-(1,2,4), Hexantriol-(1,3,6), Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Methylglykosid, Verbindungen aus der Reihe der 1,4-3,6-Di-anhydrohexite, Rizinusöl.

Als weitere erfindungsgemäß geeignete niedermolekulare Polyhydroxyverbindungen seien Esterdiole, wie ϵ -Hydroxybutyl- ϵ -hydroxy-capronsäureester, ω -Hydroxyhexyl- γ -hydroxybuttersäureester, sowie niedermolekulare, OH-Endgruppen tragende Ester aus Polycarbonsäuren und Polyalkoholen, wie sie zur Herstellung auch der höhermolekularen Polyol-Komponenten verwendet werden, wie z. B. Adipinsäure-bis-(β -hydroxyethyl)-ester und Terephtalsäure-1,6-bis-(β -hydroxyethyl)-ester; Diolurethane, wie Hexamethylen-bis-(β -hydroxyethylurethan) oder 4,4'-Diphenylmethan-bis-(ω -hydroxy-butylurethan), sowie Diolharnstoffe, wie 4,4'-Diphenylmethan-bis-(β -hydroxy-ethylharnstoff), genannt.

Als niedermolekulare Polyole kommen auch die Gemische von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen („Formose“) oder die hieraus durch Reduktion erhaltenen mehrwertigen Alkohole („Formit“) in Frage, wie sie bei der Selbstkondensation von Formaldehydhydrat in Gegenwart von Metallverbindungen als Katalysator und von
5 zur Endiolbildung befähigten Verbindungen als Co-Katalysator entstehen (DE-OSen 2 639 084, 2 714 084, 2 714 104, 2 721 186, 2 738 154 und 2 738 512).

Als höhermolekulare aliphatische Di- und Polyamine können aliphatische Polyetherpolyamine verwendet werden, wie sie z.B. durch reduktive Aminierung von Polyoxyalkylenglykolen mit Ammoniak nach BE-PS 634 741 oder US-PS 3 654 370 erhalten werden können. Weitere Polyether-Polyamine können nach Methoden, wie sie in der Firmenschrift „Jeffamine, Polyoxypropylene Amines“ von Texaco Chemical CO., 1978, aufgezählt werden, hergestellt werden, beispielsweise durch Hydrierung von cyanethylierten Polyoxypropylenglykolen (DE-OS 1 193 671), durch Aminierung
15 von Polypropylenglykolsulfonsäureestern (US-PS 3 236 895), durch Behandlung eines Polyoxyalkylenglykols mit Epichlorhydrin und einem primären Amin (FR-PS 1 466 708) oder durch Umsetzung von NCO-Prepolymeren mit Hydroxylgruppen aufweisenden Enaminen, Aldiminen oder Ketiminen und anschließende Hydrolyse gemäß DE-A 2 546 536.

20 Geeignete höhermolekulare aliphatische Di- und Polyamine sind auch die nach DE-OS 2 948 419 und DE-OS 3 039 600 durch alkalische Hydrolyse von NCO-Prepolymeren (auf Basis aliphatischer Diisocyanate) mit Basen über die Carbamatstufe zugänglichen Polyamine. Diese höhermolekularen Polyetherpolyamine besitzen
25 Molekulargewichte von etwa 400 bis 6.000, vorzugsweise 400 bis 3.000, besonders bevorzugt von 1.000 bis 3.000.

Als höhermolekulare Amine mit an Aromatenreste gebundenen Amingruppen werden vorzugsweise solche eingesetzt, die durch Hydrolyse von aromatisch gebundenen, endständigen Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen mit einem NCO-Gehalt von 0,5 bis 40 Gew.-% hergestellt werden. Diese NCO-Gruppen enthaltenden
30

Verbindungen werden z.B. aus Polyethern mit n-endständigen Hydroxylgruppen pro Molekül und n-mol eines Diisocyanates, z.B. 2,4-Diisocyanatotoluol, hergestellt. Entsprechende Hydrolyseverfahren werden z.B. in der DE-A 3 710 427, DE-A 2 948 419 und EP 97 299 vorgestellt.

5

Als niedermolekulare Polyamine werden eingesetzt: Aliphatische Polyamine, wie z.B. Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Isophorondiamin, 4,4'-Dicyclohexylmethandiamin und ähnliche, aromatische Polyamine wie z.B. p-Phenylendiamin, 2,4-/2,6-Toluyldiamine, Diphenylmethan-4,4'- und/oder -2,4'- und/oder -2,2'-diamine, 3,3'-dichlor-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3-(C₁-C₈)-Alkyl-4,4'-diaminodiphenylmethane, die 3,3'-di-(C₁-C₄)-4,4'-diaminodiphenylmethane sowie die 3,3'-, 5,5'-Tetra-(C₁-C₄)-alkyl-4,4'-diphenylmethane, die 4,4'-Diaminodiphenyl-sulfide, -sulfoxide, oder -sulfone, 2,4-Diaminobenzoessäureester nach DE-A 2 025 900, sowie durch eine oder zwei (C₁-C₄)-Alkylgruppen substituierte Toluyldiamine. Besonders bevorzugt sind 3,5-Diethyl-2,4- und/oder 2,6-diaminotoluol, [besonders ihre technischen (80/20)- oder (65/35)-Isomerengemische], unsymmetrisch tetraalkylsubstituierte Diaminodiphenylmethane, z.B. 3,5-Diethyl-3'-5'-diisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan und ihre Isomerengemische entsprechend DE-A 2 902 090, 4,4'-Diaminobenzanilid, sowie 3,5-Diaminobenzoessäure-(C₁-C₄)-alkylester, 4,4'- und/oder 2,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4', 4''-Triaminotriphenylmethan sowie Naphtylen-1,5-diamin.

15

20

Als Additive können eingesetzt werden: Nicht reaktive Weichmacher, Katalysatoren und weitere Hilfs- und Zusatzstoffe. Als gegebenenfalls mitzuverwendende Weichmacher kommen die an sich bekannten Ester der Phtalsäure, Trimellitsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Phosphorsäure oder Sulfonsäuren, aber auch z.B. der Ölsäure und der Stearinsäure mit aliphatisch oder aromatisch gebundenen OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen wie z.B. Alkoholen oder Phenolen in Frage. Beispiele für derartige Ester sind: Bis-(2-ethylhexyl)phtalat, Benzylbutylphtalat, Tris-(2-ethylhexyl)trimellitat, Bis-(2-ethylhexyl)adipat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Tris-(2-ethylhexyl)phosphat, (C₁₀-C₁₈)-

25

30

Alkylsulfonsäurephenylester. Auch Kohlenwasserstoffe wie sogenannte Butadienöle oder z.B. Diisopropylnaphtalin können mitverwendet werden.

5 Als gegebenenfalls mitzuverwendende Polyurethan-Katalysatoren können die an sich bekannten Polyurethan-Katalysatoren, mit besonders gutem Effekt organische Metallverbindungen, verwendet werden, gegebenenfalls unter Mitverwendung weiterer, üblicher Polyurethan-Katalysatoren, insbesondere von tert. Amin-haltigen Katalysatoren.

10 Als organische Metallverbindungen kommen insbesondere organische Zinn-, Zink-, Blei-, Quecksilber-, Eisen- und Wismutverbindungen als Katalysatoren in Frage. Als organische Zinnverbindungen kommen vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-bis-ethylhexanoat und Zinn(II)-stearat und die Dialkylzinnsalze von Carbonsäuren, wie z.B. Dibutylzinn-dilaurat und Dioctylzinn-diacetat oder Di-
15 alkylzinn-Estermercaptide in Betracht. Als organische Zinkverbindungen kommen vorzugsweise Zink-bis-ethylhexanoat und Zink-bis-acetylacetonat in Betracht. Als organische Bleiverbindungen kommen vorzugsweise Blei(II)-salze von Carbonsäuren wie Blei(II)-naphthenat, Blei(II)-bis-ethylhexanoat, Blei(II)-stearat, aber auch z.B. Blei(II)-bis-diethyldithiocarbamat in Betracht. Als organische Quecksilberver-
20 bindung kommt z.B. Phenylquecksilberpropionat in Betracht. Als organische Eisenverbindung kommt z.B. Eisen(III)-acetylacetonat, als organische Wismutverbindungen kommen vorzugsweise Wismut(III)-ethylhexanoat und Wismut(III)-neodecanoat in Betracht. Aus Gründen des Umweltschutzes und der Arbeitshygiene sind jedoch Blei und Quecksilber enthaltende Verbindungen weniger bevorzugt.

25

Als tert. Amin-haltige Katalysatoren seien beispielhaft genannt.: Triethylamin, Tributylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin, 1,4-Diaza-bicyclo(2,2,2)-octan, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin.

30

Weitere Vertreter von erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch,

Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 96 bis 102, beschrieben. Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eingesetzt.

5

Als weitere gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzstoffe seien beispielhaft genannt: Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe wie Silicagel, Gips, Talkum, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Ruß, Aktivkohle, Metallpulver, UV-Absorptionsmittel oder -stabilisatoren wie phenolische Antioxydantien, Lichtschutzmittel, oberflächenaktive Zusatzstoffe wie Tenside oder Verlaufhilfsmittel, Antiblockmittel, Silikone, Flammenschutzmittel oder fungistatisch und/oder bakteriostatisch wirkende Substanzen. Es können weitere, z.B. aus der Lacktechnologie an sich bekannte Hilfs- und Zusatzmittel wie Rheologiehilfsmittel oder Lösungsmittel enthalten sein.

15

Allgemeiner Aufbau einer Versuchsvorrichtung:

Die Versuchsvorrichtung besteht aus zwei piezoelektrisch arbeitenden Dosierköpfen MD-K-140 H (Prospektblatt 02-3/98-d der eingangs genannten Firma microdrop) mit einem Düsendurchmesser von 100 μm und zwei Dosierkopftreibern AD-E-110 sowie der Druckversorgung AD-E-130 (beides gemäß Prospektblatt 05-3/98-d der eingangs genannten Firma microdrop). Es werden als Komponente a) Polyisocyanat und als Komponente b) ein Gemisch aus 86,5 Gew.-% eines aus Propylenoxideinheiten aufgebauten Polyethers mit NH_2 -Endgruppen und einem Molekulargewicht von 400 (Jeffamin D400 = Handelsname der Firma Texaco Chemical Deutschland GmbH D-20459 Hamburg) und 13,5 Gew.-% Diethyltoluylendiamindestillat (Ethacure 100 = Handelsname der Firma Albemarle Corp., B 1050 Brüssel, Belgien) im Gewichtsverhältnis 1 : 1 tröpfchenweise bei einem Tropfendurchmesser von 60 bis 70 μm mit einer Frequenz von 500 Hz dosiert. Die Dosierköpfe sind so zueinander justiert, daß sich die von ihnen erzeugten Tropfenstrahlen nach 3,2 mm unter Reaktion zu einem gemeinsamen Tropfenstrahl vereinigen.

25

30

Beispiel 1:

5 Als Polyisocyanat wird ein Polyisocyanatgemisch der Diphenylmethanreihe mit einem Isocyanatgruppengehalt von 31 Gew.-%, einem Zweikernanteil von 55 Gew.-% und einer Viskosität von 130mPa*s bei 25°C verwendet. Die Dosierköpfe werden derart über die Oberfläche eines handelsüblichen Mikroskopieobjektträgers geführt, daß das Zusammentreffen der einzelnen Tropfen beider Komponenten-Strahlen genau auf der Trägeroberfläche erfolgt. Bei einer Luftfeuchtigkeit unter 10 % relativer Feuchte wird auf dem Objektträger ein Polyurethan-Harnstoff-Punkteraster von 20*20 Punkten aus jeweils einem Tropfen Polyisocyanat und einem Tropfen Amingemisch pro Punkt bei einem Punkteabstand von 500*500 µm erzeugt.

Beispiel 2:

15 Analog zu Beispiel 1 wird ein Polyurethan-Punkteraster aus jeweils 10 Tropfen Polyisocyanat und 10 Tropfen Amingemisch pro Punkt erzeugt.

Beispiel 3:

20 Analog zum Beispiel 1 wird eine 20 mm lange durchgehende Linie aus Polyurethan durch Aneinandersetzen aus jeweils einem Tropfen Polyisocyanat und einem Tropfen Amingemisch erzeugt.

Beispiel 4:



25 Analog Beispiel 3 wird eine 20 mm lange durchgehende Linie aus Polyurethan erzeugt. Als Polyisocyanat wird eine Isocyanatmischung aus 40 Gew.-% 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 60 Gew.-% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat verwendet.

30

Beispiel 5:

- 5 Unter Verwendung der Isocyanatmischung gemäß Beispiel 4 und der im allgemeinen Versuchsaufbau beschriebenen Methode werden auf einem Objektträger ca. 20 mm hohe Gebilde aus Polyurethan mit Durchmessern zwischen 0,5 und 1 mm ohne Verwendung von Formwerkzeugen oder Stützhilfen aufgebaut.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zum Herstellen von dreidimensionalen oder flächenartigen Gebilden mittels Komponenten-Strahles, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei Komponenten-Strahlen in Form von kleinen Tröpfchen mit einem mittleren Durchmesser $<1.000\ \mu\text{m}$, bestehend aus a) mindestens einer Polyisocyanat-Komponente und b) mindestens einer durch Reaktion mit dieser Polyisocyanat-Komponente zur Bildung von Polymeren befähigten Komponente, durch Vereinigung zur Reaktion gebracht werden.
- 10  2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten-Strahlen tröpfchenweise vereinigt werden.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Additiv in Form mindestens eines weiteren Strahls zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Komponenten der Komponenten-Strahlen a) und/oder b) mindestens ein Additiv zugesetzt wird.
- 20  5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein dreidimensionaler Körper bei der Reaktion der zusammentreffenden Strahlen auf einem Trägerelement aufgebaut wird.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlen der Komponenten oberhalb des Trägerelementes vereinigt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlen der Komponenten auf dem Trägerelement vereinigt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente für den Strahl b) Polyamine allein oder in Kombination mit anderen als einzige oder anteilige Komponente verwendet werden.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten-Strahlen in einer Atmosphäre mit einer relativen Luftfeuchtigkeit <40 % versprüht werden.

Verfahren zum Herstellen von dreidimensionalen oder flächenartigen Gebilden

Zusammenfassung

Dreidimensionale oder flächenartige Gebilde lassen sich ohne überschüssiges Material und während des Vorganges sichtbar herstellen, indem mindestens zwei Komponenten-Strahlen in Form von kleinen Tröpfchen mit einem mittleren Durchmesser $< 1.000 \mu\text{m}$, bestehend aus a) mindestens einer Polyisocyanat-Komponente und b) mindestens einer durch Reaktion mit dieser Isocyanat-Komponente zur Bildung von Polymeren befähigten Komponente, durch Vereinigung zur Reaktion gebracht werden

